

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 7[1995]-299468

---

Job No.: 391-87566

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 7[1995]-299468

Int. Cl. <sup>6</sup> :	C 02 F 1/50
Filing No.:	Hei 6[1994]-97325
Filing Date:	May 11, 1994
Publication Date:	November 14, 1995
No. of Claims:	3 (Total of 10 pages; OL)
Examination Request:	Not filed

STERILIZING TREATMENT METHOD FOR WATER SYSTEM

Inventors:	Yasuhiro Nobata Yokkaichi Research Lab., Hakuto Co., Ltd. 6-6-9 Betsumei, Yokkaichi-shi, Mie-ken  Hiroshi Uchiyama Hakuto Co., Ltd. 1-1-13 Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo  Aya Ishimura Yokkaichi Research Lab., Hakuto Co., Ltd. 6-6-9 Betsumei, Yokkaichi-shi, Mie-ken
Applicant:	000234166 Hakuto Co., Ltd. 1-1-13 Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo
Agents:	Masahiro Tanaka, patent attorney, and 1 other

[There are no amendments to this patent.]

## Abstract

### Objective

The objective of this invention is to provide a sterilizing treatment method which has a significantly increased sterilizing power while an increase in the amount of the sterilizing agent is suppressed, and which has a high practical applicability for industrial water systems.

### Constitution

A sterilizing treatment method for water systems characterized by the fact that it makes one or several types of organic bromine compounds, which are selected from the group of 1,4-dibromo-2,3-butanedione, brominated carboxylic acid derivatives, brominated alcohol derivatives, 3-bromopyruvic acid derivatives, N-bromosuccin imide, brominated hydantoin, and brominated isocyanuric acid, and a hydrogen peroxide-feeding compound react at the same time.

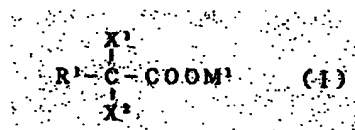
### Claims

1. A sterilizing treatment method for a water system, characterized by the fact that it makes one or several types of organic bromine compounds, which are selected from the following listed group, and a hydrogen peroxide-feeding compound react at the same time:

1,4-dibromo-2,3-butanedione

brominated carboxylic acid derivatives represented by formula (I)

[Structure 1]



(Where  $R^1$  represents a hydrogen atom or alkyl group having a carbon number of 6 or less; at least one of  $X^1$  and  $X^2$  represents a bromine atom, while the other represents a hydrogen atom or bromine atom;  $M^1$  represents a hydrogen atom, alkali metal atom, alkaline-earth metal atom, alkyl having a carbon number of 6 or less, or hydroxyalkyl group, ammonium salt, or amine salt that has a total carbon number of 12 or less and may contain an oxygen atom and nitrogen atom.)  
brominated alcohol derivatives represented by formula (II)

[Structure 2]



(Where  $\text{R}^2$  represents a hydrogen atom or alkyl group having a carbon number of 6 or less; here, the alkyl group may have a bromine atom or hydroxyl group; at least one of  $\text{X}^3$  and  $\text{X}^4$  represents a bromine atom, and the other represents a hydrogen atom or bromine atom.)

3-bromopyruvic acid derivative represented by formula (III)

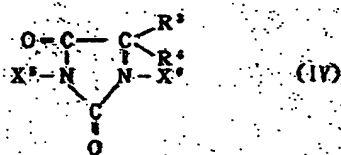


(Where  $n$  is 1 or 2;  $\text{M}^2$  represents a hydrogen atom, alkali metal atom, alkaline-earth metal atom, alkyl group having a carbon number of 6 or less, or hydroxyalkyl group, ammonium salt, or amine salt that has a total carbon number of 12 or less and may contain an oxygen atom and nitrogen atom.)

N-bromosuccinimide

brominated hydantoin represented by formula (IV)

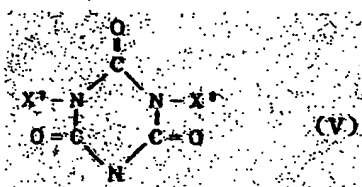
[Structure 3]



(Where at least one of  $\text{X}^5$  and  $\text{X}^6$  represents a bromine atom, and the other represents a bromine atom, chlorine atom, hydrogen atom, or alkali metal atom;  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$ , which may be identical or different from each other, represent a hydrogen atom or C1-12 alkyl group.)

brominated isocyanuric acid represented by formula (V)

[Structure 4]



(Where at least one of  $X^7$ ,  $X^8$ , and  $X^9$  represents a bromine atom, and the others represent a hydrogen atom, bromine atom, chlorine atom, or alkali metal atom, and they may be identical or different from each other.)

2. The sterilizing treatment method for water system described in Claim 1, characterized by the fact that the hydrogen peroxide-feeding compound is hydrogen peroxide.

3. The sterilizing treatment method described in Claim 1 or 2, characterized by the fact that a solution of organic bromine compound is formed, and the hydrogen peroxide-feeding compound is premixed with the solution, followed by adding the mixture to the water system.

#### Detailed explanation of the invention

[0001]

##### Industrial application field

This invention pertains to a sterilizing treatment method for water systems. In particular, this invention pertains to a method for preventing problems of slime in cooling water systems, papermaking operations, etc.

[0002]

##### Prior art

Major applications of water in industry include cooling water, product treatment water, washing water, temperature adjusting water, etc. In these applications, problems caused by microbes take place frequently. In particular, when the sticky substance secreted by microbes is mixed with sand, iron rust, and organic substances in water, slime, which is a muddy substance, is formed, and slime causes many problems in operations in factories. For a cooling water system, in order to supplement water and reduce the cost of water, the water is often recycled. In such cases, because the cooling water is usually recooled in a cooling water column for use, the water is concentrated, and the concentrations of nutrients and contaminants increase at the same time, leading to active reproduction of microbes. In this case, as contaminants are adsorbed, formation of slime becomes even more significant. Due to attachment and reproduction of slime,

water passage through the strainer and heat transfer of the heat exchanger are impeded. Also, as the cross-sectional area of pipeline becomes smaller, the flow rate of the cooling water decreases, and in extreme cases, the pipeline may be clogged. Also, attachment of slime leads to pitting of the metal parts, etc. As measures against slime, people usually make use of various types of sterilizing agents, growth inhibiting agents and algicides to inhibit growth of microbes or kill them. In particular, chlorine-containing sterilizing agents are often used as they are inexpensive and can display effects on various species of microbes.

[0003]

Also, a large amount of industrial grade water is used in papermaking plants. However, it is hard to ensure a supply of high-quality industrial water. Also, there are problems in environmental protection and wastewater has to be discharged in a large amount. Consequently, efforts have been made to promote the recycling of water in the operations. However, when water is recycled, solutes in the recycled water as well as pulp, protein, talc, and other floating substances in it are concentrated. As a result, growth of microbes is promoted, and at the same time, the floating substances are deposited. Consequently, slime is formed not only in the water application system, but also in the white water pit, flowbox, pipeline, etc., in the papermaking process. Slime formed in the papermaking process grows to a certain degree and it is then separated from the wall and is mixed into pulp for papermaking. As a result, slime is contained in the paper product, leading to a significant decrease in the paper strength at the portion where the slime is contained. This causes paper breakage in the drying step of operation. Also, for the paper product containing slime, coloration, spots, dots, etc., are formed on the paper surface. This phenomenon is particularly significant for wood-free paper products, and leads to a significant decrease in the value of the product. As a result, formation of slime in the papermaking operation leads to significantly loss in economy. In the papermaking process, a large organic substance component is contained, and in this system, the effect of the chlorine-containing sterilizing agent decreases. Consequently, organic sterilizing agent is mainly used in this system, yet the effect is still insufficient.

[0004]

Organic bromine compounds are a type of organic sterilizing agent. Usually, an organic bromine compound is used alone. However, Japanese Kokai Patent Application No. Hei 5[1993]-170602 disclosed that when 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol is used together with a hydrogen peroxide-feeding compound, the effects can be augmented. In making the present invention, studies were made on the use of a hydrogen peroxide-feeding compound together with 2-bromo-4'-hydroxyacetophenone, 1-bromoacetoxy-2-propanol,

1-bromo-2-nitro-2-hydroxymethylpropanediol-1,3, 1,2-bis(bromoacetoxy)ethane, 1,4-bis(bromoacetoxy)-2-butene, and other organic bromine compounds. However, the excellent effect in inhibiting growth of microbes due to a synergic effect of said concurrent use of 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol and hydrogen peroxide-feeding compound was not observed at all.

[0005]

Problems to be solved by the invention

When the amount of sterilizing agent is increased, while the cost rises, an adverse influence on the equipment takes place, and this is undesired.

[0006]

The objective of this invention is to provide a sterilizing treatment method in industrial water systems, characterized by the fact that it can significantly increase the sterilizing power while lowering the amount of the sterilizing agent used.

[0007]

Another objective of this invention is to provide many types of compounds that can have a significantly increased sterilizing power when they are used together with a hydrogen peroxide-feeding compound. As a result, it is possible to expand the selection range of sterilizing agents to select an appropriate type of sterilizing agent corresponding to the specific situation.

[0008]

Means to solve the problems

In order to solve the aforementioned problems, the present inventors have performed extensive research on development of a sterilizing method that can display a high sterilizing effect while making use of a small amount of the sterilizing agent. As a result of this research, it was found that when a prescribed type of organic bromine compound and a hydrogen peroxide-feeding compound are used together, it is possible to display a high sterilizing power with a small amount of sterilizing agent. As a result, this invention was reached.

[0009]

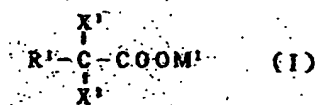
That is, this invention provides a sterilizing treatment method for water systems characterized by the fact that it makes one or several types of organic bromine compounds, which are selected from the following listed group, and a hydrogen peroxide-feeding compound react at the same time:

1,4-dibromo-2,3-butanedione

brominated carboxylic acid derivatives represented by formula (I)

[0010]

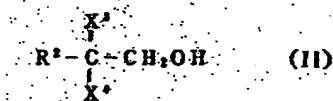
[Structure 5]



(Where  $\text{R}^1$  represents a hydrogen atom or alkyl group having a carbon number of 6 or less; at least one of  $\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$  represents a bromine atom, while the other represents a hydrogen atom or bromine atom;  $\text{M}^1$  represents a hydrogen atom, alkali metal atom, alkaline-earth metal atom, alkyl having a carbon number of 6 or less, or hydroxyl alkyl group, ammonium salt, or amine salt that has a total carbon number of 12 or less and may contain an oxygen atom and nitrogen atom.)  
brominated alcohol derivative represented by formula (II)

[0011]

[Structure 6]



(Where  $\text{R}^2$  represents a hydrogen atom or alkyl group having carbon number of 6 or less; here, the alkyl group may have a bromine atom or hydroxyl group; at least one of  $\text{X}^3$  and  $\text{X}^4$  represents a bromine atom, and the other represents a hydrogen atom or bromine atom.)

3-bromopyruvic acid derivative represented by formula (III)

[0012]



(Where  $n$  is 1 or 2;  $\text{M}^2$  represents a hydrogen atom, alkali metal atom, alkaline-earth metal atom, alkyl group having a carbon number of 6 or less, or a hydroxyalkyl group, ammonium salt, or



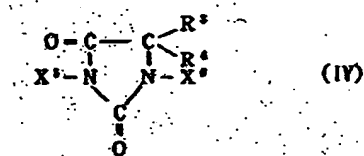
amine salt that has a total carbon number of 12 or less and may contain an oxygen atom and nitrogen atom.)

N-bromosuccinimide

brominated hydantoin represented by formula (IV)

[0013]

[Structure 7]

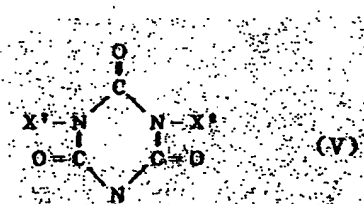


(Where at least one of  $X^5$  and  $X^6$  represents a bromine atom, and the other represents a bromine atom, chlorine atom, hydrogen atom, or alkali metal atom;  $R^3$  and  $R^4$ , which may be identical or different from each other, represent a hydrogen atom or C1-12 alkyl group.)

brominated isocyanuric acid represented by formula (V)

[0014]

[Structure 8]



(Where at least one of  $X^7$ ,  $X^8$ , and  $X^9$  represents a bromine atom, and the others represent a hydrogen atom, bromine atom, chlorine atom, or alkali metal atom, and they may be identical or different from each other.)

[0015]

For the brominated carboxylic acid derivatives represented by formula (I),  $R^1$  represents a hydrogen atom or alkyl group having a carbon number of 6 or less. Here, the alkyl group may be a straight chain or branched chain, and the carbon number of the alkyl group is preferably in the range of 1-4. Examples of the alkyl groups include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl,

n-hexyl, etc. One of  $X^1$  and  $X^2$  is a bromine atom, while the other is a hydrogen atom or bromine atom.  $M^1$  represents a hydrogen atom, alkali metal atom, alkaline-earth metal atom, alkyl with carbon number of 6 or less, or a hydroxyalkyl group, ammonium salt, or amine salt that has a total carbon number of 12 or less and may contain an oxygen atom and nitrogen atom. Examples of alkali metal atoms include sodium, potassium, etc. Examples of alkaline-earth metal atoms include calcium, barium, etc. The alkyl or hydroxyalkyl group has a carbon number of 6 or less, preferably 3 or less, and it may have a straight-chain or branched-chain structure. Examples include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, n-hexyl, 2-ethylhexyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, etc. The amines have a total carbon number of 12 or less, preferably 8 or less, and may contain an oxygen atom and nitrogen atom. The amines may have any of straight-chain, branched-chain, or cyclic structure. They may be any of primary amines, secondary amines, and tertiary amines. Examples of the amines include methylamine, propylamine, hexylamine, cyclohexylamine, diethylamine, triethylamine, monoethanolamine, morpholine, piperazine, etc.

[0016]

Examples of brominated carboxylic acid derivatives represented by formula (I) as explained above include bromoacetic acid, 2-bromopropionic acid, 2-bromo-n-butyric acid, 2-bromohexanoic acid, methyl ester of bromoacetic acid, tetraethylammonium salt of bromoacetic acid, propylamine salt of 2-bromopropionic acid, etc.

[0017]

For brominated alcohol derivatives represented by formula (II),  $R^2$  represents a hydrogen atom or alkyl group having carbon number of 6 or less. Here, the alkyl group may contain a bromine atom and hydroxyl group, and it may be a straight chain or branched chain, and the carbon number of the alkyl group is preferably in the range of 1-4. Examples of alkyl groups include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, n-hexyl, etc. At least one of  $X^3$  and  $X^4$  is a bromine atom, while the other is a hydrogen atom or bromine atom. Examples of brominated alcohol derivatives represented by formula (II) include 2-bromoethanol, 2,3-dibromopropanol, 2,2-dibromopentyl glycol, 2,3-dibromo-1-propanol, etc.

[0018]

For the 3-bromopyruvic acid derivatives represented by formula (III), n is 1 or 2.  $M^2$  represents a hydrogen atom, alkali metal atom, alkaline-earth metal atom, alkyl having a carbon number of 6 or less, or a hydroxyalkyl group, ammonium salt, or amine salt that has a total carbon number of 12 or less and may contain an oxygen atom and nitrogen atom. Examples of alkali metal atoms include sodium, potassium, etc. Examples of alkaline-earth metal atoms

include calcium, barium, etc. The alkyl or hydroxyalkyl group has a carbon number of 6 or less, or preferably 3 or less, and it may have a straight-chain or branched-chain structure. Examples include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, n-hexyl, 2-ethylhexyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, etc. The amines have a total carbon number of 12 or less, or preferably 8 or less, and may contain an oxygen atom and nitrogen atom. The amines may have any of straight-chain, branched-chain, or cyclic structure. They may be any of primary amines, secondary amines, and tertiary amines. Examples of the amines include methylamine, propylamine, hexylamine, cyclohexylamine, diethylamine, triethylamine, monoethanolamine, morpholine, piperazine, etc. Examples of the brominated 3-bromopyruvic acid derivatives represented by formula (III) include 3-bromopyruvic acid, as well as its methyl ester, ethyl ester, ethylamine salt, morpholine salt, etc.

[0019]

For the brominated hydantoin represented by formula (IV), examples of the alkali metal atoms in  $X^5$  and  $X^6$  include sodium, potassium, etc. When  $R^3$  and  $R^4$  represent an alkyl group, its carbon number is preferably in the range of 1-3. Examples of the alkyl groups include methyl, ethyl, n-propyl, and isopropyl. Examples include 1-bromo-3-chloro-5,5-dimethylhydantoin, 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin, etc.

[0020]

For brominated isocyanuric acid represented by formula (V), examples of the alkali metal atoms in  $X^7$ ,  $X^8$ , and  $X^9$  include sodium, potassium, etc. Examples of brominated isocyanuric acid represented by formula (V) include 1,3,5-tribromoisocyanuric acid, 1,3-dibromo-5-chloroisocyanuric acid, etc. According to this invention, these organic bromine compounds may be used either alone or as a mixture of several types.

[0021]

According to this invention, the hydrogen peroxide-feeding compound refers to a compound that can generate hydrogen peroxide in water. Examples of such compounds include hydrogen peroxide, sodium percarbonate, potassium percarbonate, and other percarbonate salts, peracetic acid, and other organic peroxy acid salts, etc. Among them, hydrogen peroxide is preferred as it can be handled easily, has a low cost, and has other advantages. According to this invention, the hydrogen peroxide-feeding compounds may be used either alone or as a mixture of several types.

[0022]

In the sterilizing treatment method of this invention, it is required that the aforementioned organic bromine compound and hydrogen peroxide-feeding compound act at the same time in the water system. It is preferred that the organic bromine compound be prepared as a solution with an appropriate concentration, and it be mixed with an aqueous solution of the hydrogen peroxide-feeding compound prepared separately, followed by adding the mixture into the water system. When the organic bromine compound and hydrogen peroxide-feeding compound are mixed, one may simply add the hydrogen peroxide-feeding compound into the solution of the organic bromine compound. Also, in some cases, it is preferred that the solution of the organic bromine compound be made acidic, and the hydrogen peroxide-feeding compound be added into said solution. Also, when the organic bromine compound is to be prepared as a solution yet is difficult to dissolve, one may dissolve it in ethylene glycol, polyethylene glycol monoethyl ether, or the like, and as needed, add a surfactant for emulsification or dispersion. This is an effective method. There is no special limitation on the mixing method in this invention.

[0023]

According to this invention, the organic bromine compound and hydrogen peroxide-feeding compound have their intrinsic sterilizing effects, respectively. However, when said organic bromine compound and hydrogen peroxide-feeding compound are mixed, the mixture displays a high penetrating ability, so that a significantly high sterilizing function is displayed. This is a new finding not found in the conventional knowledge. Consequently, one may select the mixing ratio of organic bromine compound and hydrogen peroxide-feeding compound at will within the range where said function can be displayed. In order to display a significant effect for the method of this invention, it is necessary to have a sufficient amount of hydrogen peroxide-feeding compound for activating bromine atoms in an organic bromine compound. That is, the amount of hydrogen peroxide-feeding compound added should be sufficient to activate the bromine atoms in the organic bromine compound. The ratio of hydrogen peroxide-feeding compound to organic bromine compound which ensures a display of synergic effect is in the range of 1-100 fold (molar ratio), or preferably in the range of 2-10 fold (molar ratio). If this range is not observed, although the effect is realized, the effect nevertheless will level off with respect to a further increase in the amount, and this is undesired.

[0024]

The amount added into the water system depends on the count of microbes in the water, water quality, temperature, and other operation conditions. Usually, with respect to the amount of water kept in the system, the concentration of organic bromine compound should be in the

range of 0.01-1000 ppm, preferably in the range of 0.1-100 ppm, more preferably in the range of 1-10 ppm. If the concentration of the organic bromine compound is less than 0.01 ppm, the effect becomes insignificant. On the other hand, if the concentration is over 1000 ppm, although the effect is displayed, the effect nevertheless levels off with respect to an increase in the amount added, and this is undesired from the economical viewpoint.

[0025]

For the method of this invention, it is possible to add other slime-inhibiting agents, sterilizing agents, slime-dispersing agents, corrosion-inhibiting agents, scale-inhibiting agents, etc., at the same time. There is no special limitation on them. Also, there is no special limitation on the addition of sodium bromide (NaBr) to other inorganic bromine compounds, sodium hypochlorite or other chlorine-containing agents used together with the sterilizing agent of this invention.

[0026]

#### Operation

For the conventional sterilizing agent, the only purpose is to kill microbes. The sterilizing agent is added so as to have microbes dispersed in the sterilizing water or the like. As an index of the effect of killing microbes, the change in turbidity and the index using the colony counting method have been developed. However, in a practical system, the sticky substance secreted by microbes is mixed with sand, iron rust, and organic substances in water, so that slime, a muddy substance, is formed, in which the microbes live. Consequently, even when the agent has an ability to kill the microbes floating in the water, the sterilizing effect on microbes covered with such organic substances becomes insufficient. As a matter of fact, it has been reported that microbes attached to [slime] have a higher resistance against chemical agents than that of the floating microbes (see: Biseibutsu no seitai [Living state of microbes] 16 (published by Gakkai Publication Center), p. 37). In order to prevent slime, several methods have been developed, such as the method described in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 3[1991]-193, in which glucanase is used to decompose the polysaccharides secreted by the microbes, and the method described in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 5[1993]-155719, which points out the necessity to lower the viscosity of the polysaccharides secreted by the microbes when slime is to be peeled off. It has been found that, in addition to the microbes themselves, it is necessary to take into consideration the entire system of the slime, including the peripheral organic substances. Also, microbes are covered with many types of extracellular polysaccharides, capsular polysaccharides, etc., secreted by the microbes themselves. In many cases, the sterilizing agent is simply unable to reach the body of the microbe. Such microbes that can

secrete polysaccharides can also form slime easily. If no effect can be displayed on the microbes with a high ability to form slime, the sterilizing agent would be useless. As the conventional sterilizing agents were developed without considering this problem, although addition of the conventional sterilizing agents does lead to a decrease in the microbe count in water, problems of slime still occur in many cases. This is a contradiction. This invention was reached as the present inventors realized this problem.

[0027]

It has been known that the sterilizing function of bromine compounds is due to formation of hypobromous acid from sodium bromide and sodium hypochlorite. Due to this effect, the sterilizing effect at high pH is better than that when sodium hypochlorite is used alone (J.E. Alleman etc., Water Reuse Symposium 5 of American Water Works Association Aug, 1987, J.E. Alleman etc., 42nd Annual Purdue Industrial Water Conference May, 1987). Also, it is well known that brominated acetic acid has an effect in preventing or treating Boraginaceae (Japanese Kokoku Patent No. Sho 52[1977]-84), alkyl ester of brominated acetic acid has an effect in suppressing reproduction of algae (Japanese Kokoku Patent No. Sho 60[1985]-46082), brominated-nitroalkyl alcohol has sterilizing power by itself (Japanese Kokai Patent Application No. Sho 59[1984]-175406), etc. On the other hand, for combinations formed with hydrogen peroxide, a synergic effect has been obtained for the combination with 2-bromo-2-nitro-1,3-butanediol. However, no synergic effect has been observed with other nitro alcohols and bromoacetoxy compounds (Japanese Kokai Patent Application No. Hei 5[1993]-170602). However, in the aforementioned methods, also, the effect in sterilizing microbes covered with slime or polysaccharides is insufficient.

[0028]

This invention provides a slime-inhibiting method for industrial water systems characterized by the fact that not only can it kill microbes floating in water, but can also kill microbes living in slime; besides, it can also act directly on microbes soaked and covered with extracellular polysaccharides and capsular polysaccharides so as to kill them.

[0029]

Application examples

In the following, this invention will be explained in detail with reference to application examples. However, this invention is not limited to these application examples.

[0030]

Organic bromine compounds used in application examples

Compound A: 1,4-dibromo-2,3-butanedione (reagent, product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

Compound B: bromoacetic acid (reagent, product of Kanto Chemical Co., Ltd.)

Compound C: 2-bromopropionic acid (reagent, product of Kanto Chemical Co., Ltd.)

Compound D: 2-bromo-n-butyric acid (reagent, product of Kanto Chemical Co., Ltd.)

Compound E: 2-bromoethanol (reagent, product of Kanto Chemical Co., Ltd.)

Compound F: 2,3-dibromopropanol (reagent, product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

Compound G: 3-bromopyruvic acid ethyl ester (reagent, product of Aldrich Co.)

Compound H: N-bromosuccinimide (reagent, product of Kanto Chemical Co., Ltd.)

Compound I: 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin (product of Teijin, Ltd.)

Compound J: 1,3,5-tribromoisocyanuric acid

[0031]

Compound J was prepared as follows. 10 g bromine were added to 60 mL of ion-exchanged water, and the mixture was agitated under ice cooling. While being agitated, a solution prepared by dissolving 2 g cyanuric acid and 3 g potassium hydroxide was slowly added dropwise. During this period, the temperature was kept at 0-3°C. After the end of the dropwise addition, the mixture was further agitated for 30 min. Then, the deposited crystal was filtered and was well washed with cooled fresh water to form 1,3,5-tribromoisocyanuric acid.

[0032]

Said organic bromine compound was dissolved in a mixed solution of acetone-water (1:1 ratio by volume) and the obtained solution was used in the test.

[0033]

Organic bromine compounds used in application examples

0.2 mL hydrogen peroxide (30%) was added to 1 mL of 1 wt% of the organic bromine compound to form a sample for tests. Also, as a control, 0.2 mL of an aqueous solution of hydrogen peroxide (30%) was added to 1 mL of pure water. Also, as another control, 0.2 mL of pure water was added to 1 mL of a 1 wt% solution of the organic bromine compound.

[0034]

Strains of bacteria used in the application examples

*Escherichia coli* (IAM-12119)

*Staphylococcus aureus* (IAM-12544)

*Pseudomonas aeruginosa* (IFO-12689)

*Pseudomonas fluorescens* (IAM-1154)

*Bacillus coagulans* (IFO-12583)

*Beijerinckia indica* (IFO-3745)

*Alcaligenes latus B-16* (FERM BP-2015)

*Xanthomonas campestris* (IFO-13551)

*Trichoderma viride* (IFO-5720)

*Saccharomyces cerevisiae* (IAM-4274)

[0035]

Application Example 1

In 10 mL of sterilized water, each of the following bacteria, adjusted to a logarithmic regeneration period (1 platinum loop for each of them), was added to form a suspension: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, and *Bacillus coagulans*. After 0.1 mL of the bacterial solution was dripped on a plate of nutrient broth (pH = 6.8) (product of Difffico Co.), it was uniformly spread with a Conradi's rod. At the central portion of the spread, a 5-mm-diameter sterilized glass filter was arranged, and 0.02 mL of an organic bromine composition sample was dripped.

[0036]

After culturing at 30°C for 3 days, the area where growth of bacteria was inhibited was measured. For the portion where the organic bromine compound soaks, there was no growth of bacteria. Consequently, the growth inhibiting area of bacteria becomes larger where the organic bromine compound has a higher soaking ability in an agar culture medium (in organic substances), and a higher sterilizing power is displayed. The results are listed in Table 1.



[0037]

Table 1. Area where growth is inhibited by organic bromine compounds

	Application Example					Comparative Example				
	Organic bromine compound - aqueous hydrogen peroxide solution					Organic bromine compound alone, or aqueous hydrogen peroxide solution alone				
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Bacillus coagulans</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Bacillus coagulans</i>
Not added						0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
HIO <sub>2</sub> (alone)						0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-A	32	27	29	23	25	1.6	2.0	1.8	0.5	0.4
Compound-B	34	31	33	27	28	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-C	32	31	30	34	33	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-D	29	26	26	27	28	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-E	36	31	29	18	21	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-F	42	32	39	37	33	0.5	0.3	0.8	0.2	0.2
Compound-G	21	22	23	25	17	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-H	28	27	25	20	19	3.6	2.8	1.8	0.7	0.9
Compound-I	54	48	47	42	43	15	15	12	10	11
Compound-J	59	57	49	47	45	16	18	14	11	9

[0038]

As can be seen from these results, compared with the case when organic bromine compound or aqueous hydrogen peroxide solution is used alone, when a combination of the organic bromine compound and aqueous hydrogen peroxide solution is used, the penetrating power is improved significantly, and it can kill microbes in a wide range.

[0039]

#### Application Example 2

In 10 mL of sterilized water, each of the following bacteria, adjusted to a logarithmic regeneration period (1 platinum loop for each of them), was added to form a suspension: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, and *Bacillus coagulans*. After 0.1 mL of the bacterial solution was dripped on a plate of nutrient broth, and glycine Na buffer was added to adjust the pH to 8.5, it was uniformly spread with a Conradi's rod. At the central portion of the spread, a sterilized glass filter was arranged, and 0.02 mL of organic bromine composition solution was dripped on it in the same way as Application Example 1. After culturing at 30°C for 3 days, the area where growth of bacteria was inhibited was measured. The results are listed in Table 2.

[0040]

Table 2. Area where growth is inhibited by organic bromine compound

	Application Example					Comparative Example				
	Organic bromine compound - aqueous hydrogen peroxide solution					Organic bromine compound alone, or hydrogen peroxide solution alone				
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Bacillus coagulans</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Bacillus coagulans</i>
Not added						0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
HIO <sub>2</sub> (alone)						0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-A	7.8	7.5	7.2	6.3	6.4	0.8	0.5	0.4	0.3	0.8
Compound-B	7.2	7.1	7.0	7.0	6.9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-C	6.9	5.4	5.3	4.7	5.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-D	6.7	7.2	6.5	3.8	6.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-E	5.6	5.1	5.1	4.8	4.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-F	4.9	4.9	4.9	3.0	4.7	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-G	4.4	3.8	3.9	3.1	3.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Compound-H	4.6	5.3	5.3	3.2	3.6	2.0	1.4	0.8	0.4	0.7
Compound-I	18	16	16	11	11	9.8	8.7	6.5	2.1	1.9
Compound-J	15	16	14	14	13	8.3	8.1	7.9	4.6	4.3

[0041]

As can be seen from these results, even when pH = 8.5, a combination of organic bromine compound and aqueous hydrogen peroxide solution has excellent penetrating power, and it can kill microbes in a wide range.

[0042]

#### Application Example 3

*Trichoderma viride* (fungi) cultured on PDA plate (product of Tanabe Pharmaceutical Co., Ltd.) was added to sterilized water to form a spore suspension with a microbe count of  $1 \times 10^8$  cells/mL. Also, 1 platinum loop of *Saccharomyces cerevisiae* (yeast) that had been adjusted to a logarithmic regeneration period was added to 10 mL of sterilized water to form a suspension. For each of said microbe solutions, the solution was dripped on a PDA plate, and it was then uniformly spread with a Conradi's rod. At the central portion of the spread, a sterilized glass filter was arranged, and 0.02 mL of organic bromine composition solution was dripped. After culturing at 25°C for 5 days, the area where growth of bacteria was inhibited was measured. The results are listed in Table 3.

[0043]

Table 3. Area where growth is inhibited by organic bromine compound

	<i>Trichoderma viride</i>		<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	
	Application Example	Comparative Example	Application Example	Comparative Example
Not added		0.2		0.2
Hydrogen peroxide used alone		0.2		0.2
	Organic bromine compound + hydrogen peroxide	Organic bromine compound used alone	Organic bromine compound + hydrogen peroxide	Organic bromine compound used alone
Compound-A	38	1.8	16	0.6
Compound-B	35	0.2	14	0.2
Compound-C	34	0.2	17	0.2
Compound-D	30	5.5	13	0.7
Compound-E	43	24	29	21
Compound-F	41	19	26	15

[0044]

As can be seen from these results, when a combination of organic bromine compound and aqueous hydrogen peroxide solution is used, penetrating power is high, and it also displays a high sterilizing power for fungi and yeast.

[0045]

#### Application Example 4

Sterilizing tests in water were performed for each of the following listed strains of bacteria with bodies covered with polysaccharides: *Beijerinchia indica*, *Alcaligenes latus* B-16, and *Xanthomonas campestris*. As a control, *Escherichia coli* was used. For each of these species, 1 platinum loop of bacteria was added to 100 mL sterilized water to form a suspension. After the bacteria count was measured for the microbe suspension using the plate counting method, 1 mL of the solution of organic bromine compound was added, and the mixture was shaken at 30°C for 1 h. Then, the bacteria count was measured again. From the values of bacteria count measured before and after addition of the organic bromine compound composition, the survival rate (%) was determined for evaluating the organic bromine compound composition. The results are listed in Table 4.

[0046]

Table 4. Results of sterilizing tests of various organic bromine compounds

Species of bacteria	(Survival rate %)							
	<i>Beijerinchia indica</i>		<i>Alcaligenes latus</i> B-16		<i>Xanthomonas campestris</i>		<i>Escherichia coli</i>	
Initial bacterial count	$6 \times 10^7$		$4 \times 10^7$		$7 \times 10^7$		$1 \times 10^8$	
	Application Example	Comparative Example	Application Example	Comparative Example	Application Example	Comparative Example	Application Example	Comparative Example
Hydrogen peroxide alone		100		100		100		$1 \times 10^{-2}$
	Organic bromine compound + hydrogen period	Organic bromine compound alone	Organic bromine compound + hydrogen period	Organic bromine compound alone	Organic bromine compound + hydrogen period	Organic bromine compound alone	Organic bromine compound + hydrogen period	Organic bromine compound alone
Compound-A	$4 \times 10$	100	$2 \times 10$	100	$8 \times 10$	100	$6 \times 10$	100
Compound-B	$5 \times 10$	100	$3 \times 10$	100	$1 \times 10$	100	$7 \times 10$	100
Compound-C	$1 \times 10$	100	$6 \times 10$	100	$9 \times 10$	100	$9 \times 10$	100
Compound-E	$2 \times 10$	100	$8 \times 10$	100	$1 \times 10$	100	$5 \times 10$	100
Compound-H	$1 \times 10$	100	$5 \times 10$	100	$8 \times 10$	100	$2 \times 10$	100
Compound-I	$\cong 0$	90	$\cong 0$	90	$\cong 0$	50	$\cong 0$	$1 \times 10^{-3}$
Compound-J	$\cong 0$	95	$\cong 0$	90	$\cong 0$	70	$\cong 0$	$1 \times 10^{-3}$

[0047]

As can be seen from these results, when an aqueous hydrogen peroxide solution is used alone, although *Escherichia coli* that is used as a control displays a significant sterilizing effect, its sterilizing effect on the bacterial strains *Beijerinchia indica*, *Alcaligenes latus* B-16, and *Xanthomonas campestris* with bodies covered with polysaccharides is not displayed. This indicates that these bacteria are protected by polysaccharides. Also, when an organic bromine compound alone is used, no sterilizing effect is displayed on any species of bacteria. On the other hand, when the organic bromine compound and aqueous hydrogen peroxide solution are combined according to this invention, a high sterilizing effect is displayed not only on *Escherichia coli*, but also on bacteria strains *Beijerinchia indica*, *Alcaligenes latus* B-16, and *Xanthomonas campestris* with bodies covered with polysaccharides.

[0048]

#### Effect of the invention

According to the method of this invention, [the sterilizing treatment agent] not only can kill microbes in water, but also displays a high penetrating power through the slime formed from the sticky substance secreted by microbes mixed with sand, iron rust, and organic substances in water, so that it can kill microbes living inside the slime, and it can penetrate through

extracellular polysaccharides and capsular polysaccharides to act directly and kill microbes covered with them. As a result, the slime-inhibiting efficiency is very high. Also, as it acts inside the slime, the slime that has been formed loses its coagulating property, so that the slime is dispersed and removed. In addition, compared with the conventional chlorine-containing sterilizing agents, the method of this invention displays a higher sterilizing power even at a high pH level, and it has less corrosion. Consequently, it can be used preferably in industry.

**STERILIZING METHOD IN WATER SYSTEM**

Patent Number: JP7299468  
Publication date: 1995-11-14  
Inventor(s): NOBATA YASUHIRO; others: 02  
Applicant(s):: HAKUTO CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP7299468

Application Number: JP19940097325 19940511

Priority Number(s):

IPC Classification: C02F1/50

EC Classification:

Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To suppress the weighting of a disinfectant and to improve sterilizing power by reacting prescribed kinds of bromine compounds selected from a prescribed organic bromine compound group and a hydrogen peroxide donating compound at the same time with water to be sterilized.

**CONSTITUTION:** One or more kind of the organic bromine compound selected from a group of 1,4-dibromo-2,3-butanedione, a brominated carboxylic acid derivative expressed by formula I, a brominated alcohol derivative expressed by formula II, a 3-bromopyruvic acid derivative expressed by formula III, a brominated hydantoin expressed by formula VI and a brominated isocyanuric acid expressed by formula V and a hydrogen peroxide donating compound such as hydrogen peroxide are reacted with water to be sterilized at the same time. Each of R<1> and R<2> is hydrogen atom or a <=8C alkyl group, each of R<3> and R<4> is hydrogen atom or a 1-12C alkyl group. One of X<1> and X<2>, X<3> and X<4> is bromine atom and the other one is hydrogen atom or bromine atom, one of X<5> and X<6> and at least one of X<7> and X<8> is bromine atom and the other one is hydrogen atom, bromine atom, chlorine atom or an alkali metal atom. Each of M<1> and M<2> is hydrogen atom or an alkali metal atom and (n) is 1 or 2.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-299468

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/50	5 1 0 A			
	C			
	5 2 0 B			
	K			
	5 3 1 Q			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-97325	(71) 出願人	000234166 伯東株式会社 東京都新宿区新宿1丁目1番13号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月11日	(72) 発明者	野畑 靖浩 三重県四日市市別名6-6-9 伯東株式会社四日市研究所内
		(72) 発明者	内山 宏 東京都新宿区新宿1-1-13 伯東株式会社内
		(72) 発明者	石村 亜矢 三重県四日市市別名6-6-9 伯東株式会社四日市研究所内
		(74) 代理人	弁理士 田中 政浩 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水系における殺菌処理方法

(57) 【要約】

【目的】 殺菌剤の増量を抑えながら殺菌力を飛躍的に高めた、工業用水系において実用度の高い殺菌処理方法を提供する。

【構成】 1, 4-ジブロモ-2, 3-ブタンジオン、臭素化カルボン酸誘導体、臭素化アルコール誘導体、3-ブロモビルビン酸誘導体、N-ブロムコハク酸イミド、臭素化ヒダントイン、臭素化イソシアヌル酸の群より選ばれた一種、あるいは二種以上の有機臭素化合物と過酸化水素供給化合物を同時に作用させることを特徴とする水系における殺菌処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 4-ジブromo-2, 3-ブタンジオン  
一般式 (I) の臭素化カルボン酸誘導体

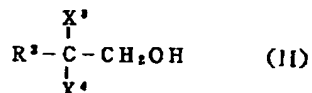
【化1】



〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数6以下のアルキル基、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は少なくとも一方は臭素原子であり、他方は水素原子または臭素原子、M<sup>1</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数6以下のアルキル、あるいはヒドロキシルアルキル基、アンモニウム塩、または合計炭素数12以下で酸素原子、窒素原子を含んでいてもよいアミンの塩である。〕

一般式 (II) の臭素化アルコール誘導体

【化2】



〔式中、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数6以下のアルキル基で、アルキル基に臭素原子、ヒドロキシル基を有していてもよく、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>は少なくとも一方は臭素原子で、他方は水素原子または臭素原子である。〕

一般式 (III) の3-ブromopropion酸誘導体

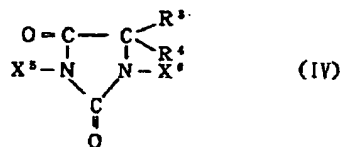


〔式中、nは1または2、M<sup>2</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数6以下のアルキル、あるいはヒドロキシルアルキル基、アンモニウム塩、または合計炭素数12以下で酸素原子、窒素原子を含んでいてもよいアミンの塩である。〕

N-ブromosuccinimide

一般式 (IV) の臭素化ヒダントイン

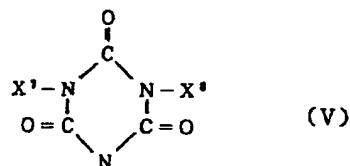
【化3】



〔式中、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは臭素原子で、他は臭素原子、塩素原子、水素原子またはアルカリ金属原子を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1~12のアルキル基を表す。〕

一般式 (V) の臭素化イソシアヌル酸

【化4】



〔式中、X<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>のうち少なくとも一つは臭素原子で、他は水素原子、臭素原子、塩素原子またはアルカリ金属原子を表し、それぞれ同一であっても、異なってもよい。〕の群より選ばれた一種以上の有機臭素化合物と過酸化水素供給化合物を同時に作用させることを特徴とする水系における殺菌処理方法

【請求項2】 過酸化水素供給化合物が過酸化水素である請求項1記載の水系における殺菌処理方法

【請求項3】 有機臭素化合物を溶液として、これに過酸化水素供給化合物とを予め混合した後、水系に投入することを特徴とする請求項1または2記載の水系における殺菌処理方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水系に於ける殺菌処理方法、特に冷却水系、製紙工程等におけるスライムトラブルを防止する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】工業用水の主な用途として、冷却用水、製品処理水、洗浄水、温調用水等があり、これらの用途では微生物に由来する障害が頻繁に発生する。特に微生物が分泌した粘質性物質が水中の土砂、鉄錆、その他有機物等と混合してスライムと呼ばれる泥状物を生成し、工場の運転上の多くの障害を招くことになる。冷却水系においては、用水の不足を補い、かつ用水コストを低減するために、水の回収再利用が盛んになってきた。この場合、冷却水は主に冷水塔で再冷却して使用するため水が濃縮され、同時に栄養物質や汚濁物質の濃度が上昇し、微生物の繁殖がより活発となる。細菌類、藻類、真菌類の繁殖が助長され、そこに汚濁物質の吸着も加わると、スライムの形成がより増大することとなる。スライムの付着、繁殖はストレーナーの通水や熱交換器の伝熱を妨げるだけでなく、配管断面積の減少による冷却水流量の低下や、更に著しい場合は配管閉塞を生じ、またスライム付着による金属の孔食などを促進する。スライム対策として、一般には、各種の殺菌剤、生育抑制剤および除藻剤等を用いて、微生物の生育を抑制あるいは死滅させる方法がとられており、塩素系殺菌剤が安価で各種の微生物に効果があることからよく使用されている。

【0003】また、製紙工場においては大量の工業用水を使用するが、良質な工業用水の確保が次第に困難になり、また環境上の問題もあって、大量の排水を放流出来なくなっている。そのため工程水の再使用化が進んでいるが、このように用水の再使用を行うと、循環する



用水中に溶解物、パルプ、デンプン、タルクなどの浮遊物が濃縮され、微生物の生育を促すと共に、浮遊物の堆積によりスライムが非常に発生しやすくなっている。スライムは、用水系だけでなく、抄紙工程における白水ピット、フローボックス、配管等にも発生する。抄紙工程において形成したスライムは、ある程度成長すると壁面から剥離してパルプに混じり抄紙される。そのため、紙の中にスライムを含み、スライムの部分の紙強度が著しく低下して乾燥工程にて紙切れの原因となり易い。また、スライムを含んだ紙は、製品とした場合、紙面に着色、斑点、目玉等を生じ、特に上質紙においてこの現象が目立つため、製品価値を著しく低下させることとなる。このように、製紙工程においてスライムが発生すると多大な経済的損失をもたらすことになる。製紙工程など有機物成分が大量に含まれる系では塩素系殺菌剤の効果が低下するため、スライム抑制には有機系殺菌剤が主として使用されるがやはり十分な効果を示さない。

【0004】有機系殺菌剤として、有機臭素化合物がある。有機臭素化合物は単独で使用される例が多いが、2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-プロパンジオールと過酸化水素供給化合物とを併用すると効果が向上するとの発明がある(特開平5-170602号公報)。この発明においては、2-ブロモ-4'-ヒドロキシアセトフェノン、1-ブロモアセトキシ-2-プロパノール、1-ブロモ-2-ニトロ-2-ヒドロキシメチルプロパンジオール-1,3,1,2-ビス(プロモアセトキシ)エタン、1,4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン等の有機ブrom系化合物と過酸化水素供給化合物との併用も研究したが、上記2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-プロパンジオールと過酸化水素供給化合物との併用の際に見られた優れた相乗的な菌の発育阻止効果は全く見られなかったとしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】殺菌剤を徒らに増量するとコストがかさむばかりでなく装置へも悪影響を及ぼすこともあり好ましくない。

【0006】本発明の目的は、殺菌剤の増量を抑えながら殺菌力を飛躍的に高めた、工業用水系における殺菌処理方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は過酸化水素供給化合物との併用によって殺菌力を飛躍的に高めうる多種の化合物を提供し、それによって状況等に応じて適切な殺菌剤を使用しうよう殺菌剤の選択範囲を拡げうるようにすることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、工業用水系でのスライム防止をはかるため、少量の殺菌剤で大きな力を発揮する殺菌方法を確立すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の有機臭素化合物と過酸化水素供給化合物を同時に作用させることによって少量の殺菌剤で強力な殺

菌力を発揮させることができることを見だし本発明をなすに至った。

【0009】すなわち本発明は、

1,4-ジプロモ-2,3-ブタンジオン

一般式(I)の臭素化カルボン酸誘導体

【0010】

【化5】

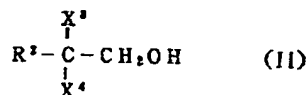


〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数6以下のアルキル基、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は少なくとも一方は臭素原子であり、他方は水素原子または臭素原子、M<sup>1</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数6以下のアルキル、あるいはヒドロキシルアルキル基、アンモニウム塩、または合計炭素数12以下で酸素原子、窒素原子を含んでいてもよいアミンの塩である。〕

一般式(II)の臭素化アルコール誘導体

【0011】

【化6】



〔式中、R<sup>2</sup>は水素原子、または炭素数6以下のアルキル基で、アルキル基中に臭素原子、ヒドロキシル基を有していてもよく、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>は少なくとも一方は臭素原子で、他は水素原子または臭素原子である。〕

一般式(III)の3-ブロモビルビン酸誘導体

【0012】

(Br)<sub>n</sub>H<sub>(3-n)</sub>CCOCCOOM<sup>2</sup> (III)

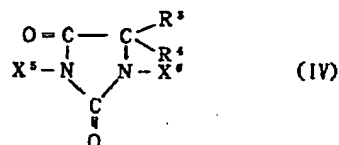
〔式中、nは1または2、M<sup>2</sup>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数6以下のアルキル、あるいはヒドロキシルアルキル基、アンモニウム塩、または合計炭素数12以下で酸素原子、窒素原子を含んでいてもよいアミンの塩である。〕

N-ブロムコハク酸イミド

一般式(IV)の臭素化ヒダントイン

【0013】

【化7】



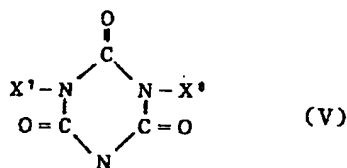
〔式中、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは臭素原子で、他は臭素原子、塩素原子、水素原子またはアルカリ金属原子を表し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1~12のアルキル

基を表す。]

一般式 (V) の臭素化イソシアヌル酸

[0014]

[化8]



[式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ のうち少なくとも一つは臭素原子で、他は水素原子、臭素原子、窒素原子またはアルカリ金属原子を表し、それぞれ同一であっても、異なってもよい。] の群より選ばれた一種以上の有機臭素化合物と過酸化水素供給化合物を同時に作用させることを特徴とする水系における殺菌処理方法に関するものである。

[0015] 一般式 (I) の臭素化カルボン酸誘導体において、 $R^1$ は水素原子または炭素数6以下のアルキル基であるが、アルキル基は直鎖、又は分岐していてもよく、アルキル基の炭素数は好ましくは1~4である。アルキル基の例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル等を挙げることができる。 $X^1$ および $X^2$ の一方は臭素原子であり、他方は水素原子または臭素原子である。 $M^1$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数6以下のアルキル、あるいはヒドロキシルアルキル基、アンモニウム塩、または合計炭素数12以下で酸素原子、窒素原子を含んでもよいアミン類の塩である。アルカリ金属原子の例としてはナトリウム、カリウム等、アルカリ土類金属原子の例としてはカルシウム、バリウム等を挙げることができる。アルキル、あるいはヒドロキシルアルキル基は炭素数6以下、好ましくは炭素数3以下であり、直鎖、又は分岐構造のいずれでもよく、例としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシルエチル、2-ヒドロキシルプロピル等を挙げることができる。アミン類は合計炭素数12以下、好ましくは8以下であり酸素原子、窒素原子を含んでもよく、直鎖状、分岐状、環状構造のいずれでもよいアミンで、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれでもよく、例としてはメチルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、ピペラジン等を挙げることができる。

[0016] このような一般式 (I) の臭素化カルボン酸誘導体の例としては、プロモ酢酸、2-プロモプロピオン酸、2-プロモ-*n*-酪酸、2-プロモヘキサン酸、プロモ酢酸メチルエステル、プロモ酢酸テトラエチルアンモニウム塩、2-プロモプロピオン酸プロピルアミン

塩などを挙げることができる。

[0017] 一般式 (II) の臭素化アルコール誘導体において、 $R^2$ は水素原子または炭素数6以下のアルキル基で、アルキル基中に臭素原子、ヒドロキシル基を有していてもよく、アルキル基は直鎖、又は分岐していてもよく、アルキル基の炭素数は好ましくは1~4である。アルキル基の例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル等を挙げることができる。 $X^3$ 、 $X^4$ は、少なくとも一つは臭素原子で、他は水素原子または臭素原子である。一般式 (II) の臭素化アルコール誘導体の例としては、2-プロモエタノール、2,3-ジプロモプロパノール、2,2-ジプロモベンチルグリコール、2,3-ジプロモ-1-プロパノールなどを挙げることができる。

[0018] 一般式 (III) の3-プロモビルビン酸誘導体において、*n*は1または2である。 $M^2$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、炭素数6以下のアルキル、あるいはヒドロキシルアルキル基、アンモニウム塩、または合計炭素数12以下で酸素原子、窒素原子を含んでもよいアミン類の塩である。アルカリ金属原子の例としてはナトリウム、カリウム等、アルカリ土類金属原子の例としてはカルシウム、バリウム等を挙げることができる。アルキル、あるいはヒドロキシルアルキル基は炭素数6以下、好ましくは炭素数3以下であり、直鎖、又は分岐構造のいずれでもよく、例としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシルエチル、2-ヒドロキシルプロピル等を挙げることができる。アミン類は合計炭素数12以下、好ましくは8以下であり酸素原子、窒素原子を含んでもよく、直鎖状、分岐状、環状構造のいずれでもよいアミンで、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれでもよく、例としてはメチルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、ピペラジン等を挙げることができる。一般式 (III) の3-プロモビルビン酸誘導体の例としては、3-プロモビルビン酸やそれらのメチルエステル、エチルエステル、エチルアミン塩、モルホリン塩などを挙げることができる。

[0019] 一般式 (IV) の臭素化ヒダントインの $X^5$ および $X^6$ におけるアルカリ金属原子の例としてはナトリウム、カリウム等を挙げることができる。 $R^3$ または $R^4$ がアルキル基の場合好ましいものは炭素数1~3である。アルキル基の例としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピルを挙げることができる。一般式 (IV) の臭素化ヒダントインの例としては、1-プロモ-3-クロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、1,3-ジプロモ-5,5-ジメチルヒダントインなどを挙げることができる。

[0020] 一般式 (V) の臭素化イソシアヌル酸の

X<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>およびX<sup>9</sup>におけるアルカリ金属原子の例としてはナトリウム、カリウム等を挙げることができる。一般式(V)の臭素化イソシアヌル酸の例としては、1, 3, 5-トリプロモイソシアヌル酸、1, 3-ジプロモ-5-クロイソシアヌル酸などが挙げられる。本発明においてはこれら有機臭素化合物を一種、あるいは二種以上を組み合わせて使用される。

【0021】本発明における過酸化水素供給化合物とは、水中で過酸化水素を発生しうる化合物であり、過酸化水素、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウムなどの過炭酸塩、過酢酸などの有機ペルオキシ酸塩などが挙げられる。その中で過酸化水素が、取り扱いの容易さ、経済的な有利性などから特に好ましい。本発明においてはこれら過酸化水素供給化合物を一種、あるいは二種以上を組み合わせて使用される。

【0022】本発明の水系における殺菌処理方法は、上記の有機臭素化合物と過酸化水素供給化合物が水系中で同時に作用すればよいが、有機臭素化合物を適当な濃度の溶液として、別に過酸化水素供給化合物の水溶液を作り、これらを混合した後水系に投入するのが好ましい。有機臭素化合物と過酸化水素供給化合物を混合する際、有機臭素化合物の溶液に過酸化水素供給化合物を単純に加えるだけでもよいが、有機臭素化合物の溶液を酸性にし、ここに過酸化水素供給化合物を加えたほうが好ましいことがある。また、有機臭素化合物を溶液とする場合、溶解し難いときには適当な有機溶剤、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルなどに溶解し、必要に応じて乳化、分散のための界面活性剤を添加することも有効である。本発明はこのような混合方法については特に限定されるものではない。

【0023】本発明における有機臭素化合物、及び過酸化水素供給化合物は本来単独でもそれなりの殺菌作用をもっているものである。ところがこれら有機臭素化合物と過酸化水素供給化合物が組合わさると浸透力を持った、より顕著な殺菌作用を示すところが従来の知見では考えられなかったことである。従って、有機臭素化合物、過酸化水素供給化合物の配合比はこのような作用を発揮する範囲から任意に選ばれるが、本発明方法における顕著な効果をさせるためには、有機臭素化合物中の臭素原子を活性化させるに充分な量の過酸化水素供給化合物が必要である。すなわち、過酸化水素供給化合物の添加量は、有機臭素化合物中の臭素原子を活性化させるに充分な量であり、相乗効果が発揮される比率は、有機臭素化合物に対し過酸化水素供給化合物を1~100倍(モル比)、好ましくは2~10倍(モル比)である。この範囲の外でもそれなりの効果はあるが、添加量の割に効果の増加はなく経済的に好ましくない。

【0024】水系への添加量は、水中の菌数、水質、温度、その他運転条件により異なるが一般的には、系内の保有水量に対して有機臭素化合物が0.01~1000ppm、好

ましくは0.1~100ppm、特に好ましくは1~10ppmである。有機臭素化合物の添加量が0.01ppm以下ではその効果が少なく、また、1000ppm以上ではそれなりの効果はあるが、添加量の割に効果の増加はなく経済的に好ましくない。

【0025】本発明の方法においては、これと同時に、他のスライム防止剤、殺菌剤、スライム分散剤、防食剤、スケール防止剤等を加えることには何ら制限を加えるものではない。また臭化ナトリウム(NaBr)など無機臭素化合物あるいは次亜塩素酸ナトリウムなどの塩素剤との併用に対しても制限を加えるものではない。

【0026】

【作用】従来の殺菌処理剤は、微生物を死滅させることだけを目的として、微生物を滅菌水などに分散させそこに殺菌剤を添加して、濁度の変化やコロニーカウント法などで微生物の死滅度合いを指標に開発されてきた。しかし、実際の系では微生物が分泌した粘質性物質、さらに水中の土砂、鉄錆、パルプ、その他有機物等が混合してスライムを作ってその中に微生物が生息している。そこで、水中に浮遊している微生物を死滅させる能力があっても、このような有機物に覆われた微生物に作用しなければ殺菌処理剤としては不十分である。実際、浮遊している微生物より付着している微生物のほうが薬品に対して耐性が強いという報告〔微生物の生態16(学会出版センター)37頁〕、スライムを防除するために、グルカナーゼを利用して微生物の分泌した多糖類を分解することにより殺菌力を補う方法(特開平3-193号公報)や、スライムの剥離には微生物の分泌した多糖類の粘性を低下させることが必要であるとする報告(特開平5-155719号公報)もある。微生物だけでなく周囲の有機物を含めたスライム全体で考えていくことの必要性が示唆されている。また、微生物は自ら分泌する細胞外多糖、夾膜(カプセル)多糖に覆われている種類も多く、しばしば殺菌剤が菌体にまで届かない場合もある。ところがこのような多糖類を分泌する微生物ほどスライムを作り易い。しかし、スライムを形成する能力の高い微生物に効果を示さなければ、殺菌処理剤としての意味がない。従来の殺菌剤はこのような殺菌処理剤としての観点より開発されていないため、冷却水系や製紙工程に殺菌剤を添加して水中の菌数が減少していることを確認してもスライムトラブルが発生するという矛盾が多々生じていたと本発明者は考え、本発明に到達するに至った。

【0027】臭素化合物の殺菌作用については、臭化ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムから次亜臭素酸を作ることとは従来より知られており、これは次亜塩素酸ナトリウム単独と比較して高pHで殺菌効果が優れているとする報告(J.E. Alleman etc, Water Reuse Symposium 5 of American Water Works Association Aug/1987, J.E. Alleman etc, 42nd Annual Purdue Industrial Water Conference May/1987)、臭化酢酸はムラサキガイの

防除に効果がある(特公昭52-84号公報)、臭化酢酸アルキルエステルが藻類の繁殖抑制に効果がある(特公昭60-46082号公報)、臭化ニトロアルキルアルコール単独の殺菌力(特開昭59-175406号公報)などで公知になっている。一方、過酸化水素との組み合わせでは、2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-ブタンジオールとの組み合わせで相乗効果が認められているが、他のニトロアルコール類、ブロモアセトキシ類とは相乗効果が認められないとする報告がある(特開平5-170602号公報)。しかしこれらの方法もスライムや多糖類で覆われた微生物を殺菌するとなるとまだまだ不十分である。

【0028】本発明は、工業用水系に於けるスライム防止方法として、水中に浮遊している微生物はもちろん、スライム中に生息している微生物を死滅させ、且つ細胞外多糖や夾膜多糖に浸透してこれら多糖類に覆われた微生物に直接作用して死滅させうることにによるスライム防止方法を提供するものである。

【0029】

【実施例】以下に実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0030】〔実施例に用いた有機臭素化合物〕

化合物-A: 1,4-ジブロモ-2,3-ブタンジオン  
(和光製薬(株)社製 試薬)

化合物-B: ブロモ酢酸 (関東化学(株)製 試薬)

化合物-C: 2-ブロモプロピオン酸 (関東化学(株)製 試薬)

化合物-D: 2-ブロモ-n-酪酸 (関東化学(株)製 試薬)

化合物-E: 2-ブロモエタノール (関東化学(株)製 試薬)

化合物-F: 2,3-ジブロモプロパノール (和光製薬(株)社製 試薬)

化合物-G: 3-ブロムビルビン酸エチルエステル (アルドリッチ社製 試薬)

化合物-H: N-ブロモコハク酸イミド (関東化学(株)製 試薬)

化合物-I: 1,3-ジブロモ-5,5-ジメチルヒダントイン (帝人化成(株)製)

化合物-J: 1,3,5-トリブロモイソシアヌル酸

【0031】化合物-Jは次のようにして合成した。すなわち、イオン交換水60ml中に臭素10gを加え氷冷下よく混合し、そこに攪拌しながらシアヌル酸2gと水酸化カリウム3gを溶解した溶液をゆっくり滴下した。この間温度を0~3℃に保った。滴下終了後さらに30分攪拌を続けた後、析出結晶を濾過し、冷却した清水でよく洗い、1,3,5-トリブロモイソシアヌル酸を得た。

【0032】以上の有機臭素化合物をアセトナー水

(1:1容積比)混合液中に溶解し、試験に用いた。

【0033】〔実施例に用いた有機臭素化合物組成物〕  
有機臭素化合物の各1重量%溶液1mlに、過酸化水素(30%)0.2mlを加え供試サンプルとした。また、比較のため純水1mlに過酸化水素水(30%)0.2mlを加えたもの、有機臭素化合物の各1重量%溶液1mlに純水0.2mlを加えたものを作成した。

【0034】〔実施例に用いた菌株〕

エッセレシア コリ (Escherichia coli: IAM-12119)

スタフロコッカス アウレウス (Staphylococcus aureus: IAM-12544)

シュードモナス エルギノーサ (Pseudomonas aeruginosa: IFO-12689)

シュードモナス フルオレセンス (Pseudomonas fluorescens: IAM-1154)

バチルス コアクランス (Bacillus coagulans: IFO-12583)

ベージェリンキア インディカ (Beijerinckia indica: IFO-3745)

アルカリゲネス レイタス B-16 (Alcaligenes latu s B-16: FERM BP-2015)

キサントモナス カンペストリス (Xanthomonas campestris: IFO-13551)

トリコデルマ ビリデ (Trichoderma viride: IFO-5720)

サッカロミセス セルビシエ (Saccharomyces cerevisiae: IAM-4274)

【0035】実施例1

対数増殖期に調整した菌体エッセレシア コリ、スタフロコッカス アウレウス、シュードモナス エルギノーサ、シュードモナス フルオレセンス、バチルスコアクランスをそれぞれ1白金耳、10mlの滅菌水に加え懸濁液とした。これら菌液をニュートリエントブロー (pH=6.8) (Difco社製)のプレートに0.1ml滴下した後、コンラージ棒で均一によく延ばした。その中心部に、直径5mmの滅菌済みのグラスフィルターをのせ、有機臭素化合物組成物サンプルを、0.02ml滴下した。

【0036】30℃、3日間培養した後、菌の生育阻止面積を測定した。有機臭素化合物組成物が浸透した部分には菌の生育がないことから、この菌の生育阻止面積が広いほど有機臭素化合物組成物は寒天培地中(有機物中)の浸透能力が高く、且つ殺菌能力が高いことを示している。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

各有機臭素化合物の生育阻止面積 (cm<sup>2</sup>)

	実 施 例					比 較 例				
	有機臭素化合物 - 過酸化水素水					有機臭素化合物単独 あるいは 過酸化水素水 単 独				
	エリトリ 醇	スチロキス アミン	シュート キス	シュート キス	バチス コキス	エリトリ 醇	スチロキス アミン	シュート キス	シュート キス	バチス コキス
無添加						0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (単独)						0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-A	32	27	29	23	25	1.6	2.0	1.8	0.5	0.4
化合物-B	34	31	33	27	28	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-C	32	31	30	34	33	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-D	29	26	26	27	28	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-E	36	31	29	18	21	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-F	42	32	39	37	33	0.5	0.3	0.8	0.2	0.2
化合物-G	21	22	23	25	17	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-H	28	27	25	20	19	3.6	2.8	1.8	0.7	0.9
化合物-I	54	48	47	42	43	15	15	12	10	11
化合物-J	59	57	49	47	45	16	18	14	11	9

【0038】この結果より、有機臭素化合物単独、過酸化水素水単独に比べて、有機臭素化合物と過酸化水素水を組み合わせたものは、浸透力が格段と向上し、広い域の殺菌ができることが認められた。

#### 【0039】実施例2

対数増殖期に調整した菌体エッセレンシア コリ、スタフロコッカス アウレウス、シュードモナス エルギノーサ、シュードモナス フルオレセンス、バチルスコアクランスをそれぞれ1白金耳、10mlの滅菌水に加え懸濁液

とした。これら菌液をニュートリエントブローに0.1ml滴下し、さらにグリシンNa緩衝液を添加してpH=8.5に調整した後、コンラージ棒で均一によく延ばした。実施例1と同様にして、中心部に滅菌済みのガラスフィルターをのせ、この上に有機臭素化合物組成物溶液を、0.02ml滴下、30℃、3日間培養した後、菌の生育阻止面積を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0040】

#### 【表2】

各有機臭素化合物の生育阻止面積 (cm<sup>2</sup>)

	実 施 例					比 較 例				
	有機臭素化合物 + 過酸化水素水					有機臭素化合物単独 あるいは 過酸化水素水 単 独				
	エリトリ 醇	スチロキス アミン	シュート キス	シュート キス	バチス コキス	エリトリ 醇	スチロキス アミン	シュート キス	シュート キス	バチス コキス
無添加						0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (単独)						0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-A	7.8	7.5	7.2	6.3	6.4	0.8	0.5	0.4	0.3	0.8
化合物-B	7.2	7.1	7.0	7.0	6.9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-C	6.9	5.4	5.3	4.7	5.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-D	6.7	7.2	6.5	3.8	6.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-E	5.6	5.1	5.1	4.8	4.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-F	4.9	4.9	4.9	3.0	4.7	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-G	4.4	3.8	3.9	3.1	3.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物-H	4.6	5.3	5.3	3.2	3.6	2.0	1.4	0.8	0.4	0.7
化合物-I	18	16	16	11	11	9.8	8.7	6.5	2.1	1.9
化合物-J	15	16	14	14	13	8.3	8.1	7.9	4.6	4.3

【0041】この結果より、pH=8.5においても、有機臭素化合物と過酸化水素水を組み合わせたものは、浸透力が優れ、広い域の殺菌ができることが認められた。

#### 【0042】実施例3

PDAプレート（田辺製薬（株））培養したトリコデルマ ビリデ（*Trichoderma viride*：カビ類）を滅菌水に入れ、菌数 $1 \times 10^8$ セル/mlの孢子懸濁液を作った。また、サッカロミセス セレビスエ（*Saccharomyces cerevisiae*：酵母）を対数増殖期に調整した後1白金耳を滅菌水1

0mlに入れよく振り混ぜ懸濁液を作った。これら菌液をPDAプレートに滴下した後コンレージ棒で均一に延ばした。その中心部に置いた滅菌グラスフィルター上に有機臭素化合物組成物溶液を0.02mlを滴下し、25℃にて5日間培養した。各有機臭素化合物組成物について、菌の生育阻止面積を測定した。結果を表3に示す。

#### 【0043】

【表3】

各有機臭素化合物の生育阻止面積（cm<sup>2</sup>）

	トリコデルマ ビリデ		サッカロミセス セレビスエ	
	実 施 例	比 較 例	実 施 例	比 較 例
無添加		0.2		0.2
過酸化水素 単独		0.2		0.2
	有機臭素化合物 + 過酸化水素	有機臭素化合物 単 独	有機臭素化合物 + 過酸化水素	有機臭素化合物 単 独
化合物-A	88	1.8	16	0.6
化合物-B	35	0.2	14	0.2
化合物-C	34	0.2	17	0.2
化合物-D	30	5.5	13	0.7
化合物-I	43	2.4	29	2.1
化合物-J	41	1.9	26	1.5

【0044】この結果より、有機臭素化合物と過酸化水素水を混合したものは、浸透力が大きく、カビ類、酵母に対しても殺菌力が大きいことがわかる。

#### 【0045】実施例4

菌体が多糖類で覆われている菌株ベージェリンキア インディカ（*Beijerinckia indica*）、アルカリゲネス レイタス B-16（*Alcaligenes latus* B-16）、キサントモナス カンペストリス（*Xanthomonas campestris*）のそれぞれを用いて水中での殺菌試験を行なった。対照としてエッセレシア コリ（*Escherichia coli*）を使用した。対

数増殖期にあるこれら菌株を1白金耳、100mlの滅菌水に入れ懸濁液を作った。この菌液をプレートカウント法にて菌数測定した後、有機臭素化合物組成物溶液を1ml添加して30℃にて1時間、震盪した後、菌数を測定した。有機臭素化合物組成物添加前と後との菌数測定値より生存率（%）を求め、有機臭素化合物組成物の評価を行った。結果を表4に示す。

#### 【0046】

【表4】

各有機臭素化合物の殺菌試験結果

菌 種	ベージェリンキア インディカ		アルカリゲネス レイタス B-16		キサントモナス カンベストリス		エッセレシア コリ	
	実 施 例	比 較 例	実 施 例	比 較 例	実 施 例	比 較 例	実 施 例	比 較 例
初発菌数 cfu/ml	6×10 <sup>7</sup>		4×10 <sup>7</sup>		7×10 <sup>7</sup>		1×10 <sup>8</sup>	
過酸化水素水単独		100		100		100		1×10 <sup>-2</sup>
	有機臭素化合物 + 過酸化水素	有機臭素化合物 単独	有機臭素化合物 + 過酸化水素	有機臭素化合物 単独	有機臭素化合物 + 過酸化水素	有機臭素化合物 単独	有機臭素化合物 + 過酸化水素	有機臭素化合物 単独
化合物-A	4×10 <sup>-3</sup>	100	2×10 <sup>-3</sup>	100	8×10 <sup>-3</sup>	100	6×10 <sup>-3</sup>	100
化合物-B	5×10 <sup>-3</sup>	100	3×10 <sup>-3</sup>	100	1×10 <sup>-3</sup>	100	7×10 <sup>-3</sup>	100
化合物-C	1×10 <sup>-3</sup>	100	6×10 <sup>-3</sup>	100	9×10 <sup>-3</sup>	100	9×10 <sup>-3</sup>	100
化合物-E	2×10 <sup>-3</sup>	100	8×10 <sup>-3</sup>	100	1×10 <sup>-3</sup>	100	5×10 <sup>-3</sup>	100
化合物-H	1×10 <sup>-3</sup>	100	5×10 <sup>-3</sup>	100	8×10 <sup>-3</sup>	100	2×10 <sup>-3</sup>	100
化合物-I	≒0	90	≒0	90	≒0	50	≒0	1×10 <sup>-3</sup>
化合物-J	≒0	95	≒0	90	≒0	70	≒0	1×10 <sup>-3</sup>

(生存率 %)

【0047】この結果より、過酸化水素水単独では、対照として行ったエッセレシア コリはかなり殺菌されるが、多糖類で覆われている菌株ベージェリンキア インディカ、アルカリゲネス レイタス B-16、キサントモナス カンベストリスには殺菌効果がみられない。これは菌が多糖類により守られていることによるものである。有機臭素化合物単独ではいずれの菌に対しても殺菌効果がみられない。ところが、本発明の有機臭素化合物と過酸化水素水を組み合わせると、エッセレシアコリはもちろん、多糖類で覆われている菌株ベージェリンキア

インディカ、アルカリゲネス レイタス B-16、キサントモナス カンベストリスに対しても極めて強い殺菌効果を示した。

【0048】

【発明の効果】本発明の方法は、水中にいる微生物を死滅させ、微生物が分泌した粘質性物質、水中の土砂、鉄錆、パルプ、その他有機物がからんだスライムに対して浸透性を示し、中に生息している微生物を死滅させ、且つ細胞外多糖や夾膜多糖に浸透してこれら多糖に覆われた微生物に直接作用して死滅させることにより、スライ

ム防止効率が非常に高い。また、スライム内部に作用するため、既に形成されているスライムにもその凝集性を失わせ、スライムを分散、消滅させることができる。さ

らに本発明の方法は、従来の塩素系殺菌剤に比べて、高pHでも殺菌力が大きく、また腐食性も少ないので工業的な使用に好ましい。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

C 0 2 F 1/50

識別記号 庁内整理番号

5 3 2 H

5 4 0 B

F I

技術表示箇所